

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Numéro de publication:

0 148 712
A1

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21

Numéro de dépôt: 84420215.0

51

Int. Cl.⁴: **D 21 C 9/16**

22

Date de dépôt: 21.12.84

30

Priorité: 29.12.83 FR 8320990

71

Demandeur: Société ATOCHEM, 12/16, allée des Vosges, F-92400 Courbevoie (FR)

43

Date de publication de la demande: 17.07.85
Bulletin 85/29

72

Inventeur: Dubreux, Bernard, "Le Grillon - Tour E
Chemin de Chantegrillet, F-69340 Francheville-le-Bas
(FR)
Inventeur: Schirrmann, Jean-Pierre, 49, Chemin de la
Glacière, F-69600 Oullins (FR)

24

Etats contractants désignés: AT BE DE FR IT SE

54

Procédé de blanchiment de pâtes papetières par le peroxyde d'hydrogène.

57

Procédé de blanchiment de pâtes papetières chimiques par le peroxyde d'hydrogène à un pH de 11 à 11,5, à une température de 70°C à 100°C en présence d'une quantité de silicate de métal alcalin telle que la concentration de SiO₂ dans le bain de blanchiment soit au moins de 0,3% en poids, d'une quantité de sels de magnésium et de calcium telle que la concentration en poids de chacun des éléments alcalino-terreux soit comprise entre 0,05% et 1%, et d'au moins un complexant des ions alcalino-terreux en quantité telle que la concentration globale en complexant soit au plus égale à 10% en poids.

EP 0 148 712 A1

"Procédé de blanchiment de pâtes papetières par le peroxyde d'hydrogène"

La présente invention concerne un procédé de blanchiment de pâtes papetières chimiques par le peroxyde d'hydrogène.

Le blanchiment des pâtes papetières chimiques, c'est-à-dire des pâtes de cellulose écrues obtenues par cuisson de matières
5 lignocellulosiques selon les procédés dits au sulfite, au sulfate ou Kraft, à la soude ou au carbonate, est généralement pratiqué dans l'industrie à l'aide de chlore ou de dérivés chlorés ayant comme le chlore un caractère oxydant, tels que le bioxyde de chlore ClO_2 ou l'hypochlorite de sodium NaOCl .

10 Aucun de ces agents oxydants n'est toutefois capable d'assurer seul un blanchiment satisfaisant en une seule opération. Il est nécessaire d'opérer en plusieurs étapes distinctes et à des opérations intermédiaires telles qu'en particulier des opérations dites d'extraction en bain alcalin. Les effluents résultant de telles séquences
15 opératoires sont très fortement colorés, polluants et corrosifs. Ils peuvent même entraîner des risques d'explosion au cours du cycle de régénération des réactifs. Ils renferment en particulier des quantités importantes de produits organiques chlorés et des ions chlorures. De ce fait ils ne peuvent être rejetés ni recyclés sans que soit procédé à
20 des traitements complexes et coûteux.

L'emploi d'agents oxydants non chlorés, notamment celui de l'oxygène ou du peroxyde d'hydrogène, a été envisagé pour pallier les inconvénients cités. Celui de l'oxygène, qui contraint à un fonctionnement sous pression et par là onéreux, n'a connu qu'un développement
25 limité.

Le peroxyde d'hydrogène peut être mis en oeuvre à pression atmosphérique dans les appareillages conventionnels de blanchiment. Son emploi direct sur des pâtes écrues d'indice kappa de l'ordre de 30 n'a toutefois pas permis d'obtenir des pâtes traitées d'indice kappa inférieur à 20-25 environ. Une étape supplémentaire de prétraitement
30 des pâtes en milieu acide permet, comme le décrit la demande de brevet japonais n° 76/102103 et la demande de brevet français n° 77. 24131 d'améliorer ce résultat mais, à l'image de l'ensemble des procédés connus de blanchiment reposant sur des étapes alternées en bain acide et en

bain alcalin, ne permet pas d'éviter les problèmes soulevés par le rejet ou le recyclage des liqueurs après usage, ni d'atteindre des degrés kappa faibles pour les pâtes traitées.

5 Le procédé selon l'invention permet d'assurer l'obtention de pâtes papetières cellulosiques blanchies d'indice kappa inférieur à 10 tout en délivrant des effluents directement recyclables dans l'opération de blanchiment.

10 Il consiste à traiter des pâtes papetières cellulosiques écrues par le peroxyde d'hydrogène, en une seule étape, à une température comprise entre 70°C et 100°C, à l'aide d'un bain de blanchiment de pH maintenu entre 11 et 11,5 et comprenant, en plus du peroxyde d'hydrogène, au moins un agent alcalin choisi parmi l'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium, au moins un silicate de métal alcalin à une concentration exprimée en silice SiO_2 au moins égale à 0,3 % en poids, au moins un sel de magnésium et au moins un sel de calcium, en
15 quantité telle que la concentration en poids de chacun des éléments alcalino-terreux soit comprise entre 0,05 % et 1 %, maintenus dissous à l'aide d'au moins un agent complexant des ions alcalino-terreux, la concentration globale en complexant n'excédant pas 10 % en poids.

20 La concentration en peroxyde d'hydrogène dans le bain de blanchiment est celle communément adoptée dans ce domaine industriel. Elle n'excède généralement pas 1 % en poids et est le plus souvent comprise entre 0,02 et 0,5 %.

25 La concentration pondérale de silicate de métal alcalin, exprimée en SiO_2 , est choisie, pour des raisons d'économie, inférieure à 20 % et est le plus souvent inférieure à 5 %.

30 Les sels de calcium et les sels de magnésium convenant le mieux sont ceux dont l'anion présente la meilleure inertie vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène dans les conditions d'exécution du procédé de l'invention, comme par exemple les chlorures.

35 Le ou les complexants des ions magnésium et calcium sont par exemple choisis parmi les polyphosphates et les pyrophosphates de métal alcalin, les acides azotés, tels que l'acide éthylènediamine-tétracétique, l'acide diéthylènetriaminépentacétique et l'acide nitrilotriacétique, ou leurs sels, les acides phosphoriques monomères ou polymères, les polyélectrolytes tels que l'acide poly- α -hydroxyacrylique et la lactone correspondante.

L'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium ont été préférés à d'autres agents alcalins pour des raisons économiques.

Lorsque le procédé selon l'invention est réalisé à une
5 température inférieure à 70°C, le blanchiment obtenu reste excellent mais demande pour être atteint des temps de séjour rapidement prohibitifs. Lorsque le procédé de l'invention est réalisé à une température supérieure à 100°C la décomposition du peroxyde d'hydrogène devient vite gênante. La plage de température préférée est de 85°C à 95°C.
10 Bien que le mode de constitution du bain de blanchiment puisse être quelconque, il est préféré de procéder à la solubilisation en milieu aqueux des sels de calcium et de magnésium en présence du ou des agents complexant les ions alcalino-terreux, d'introduire ensuite dans la solution ainsi obtenue le silicate de métal alcalin sous forme
15 de solution aqueuse concentrée, puis la solution de peroxyde d'hydrogène avant d'amener le pH du mélange à une valeur comprise entre 11 et 11,5 à l'aide d'hydroxyde ou de carbonate de sodium.

Le contact de la pâte à blanchir avec le bain constitué à cet effet, dont la durée peut varier en particulier en fonction de la
20 température mais n'excède généralement pas une dizaine d'heures, est réalisé soit en discontinu, soit en continu, par passage de la solution de blanchiment à travers une phase solide constituée de la matière cellulosique, soit par mélange intime de cette solution avec cette phase solide.

25 Dans le premier cas, c'est-à-dire dans une technique de percolation, le rapport pondéral solution de blanchiment/matière solide peut être compris entre 10 et 100 et de préférence entre 15 et 50. Dans le second cas ce rapport peut être compris entre 4 et 100 et de préférence entre 8 et 20.

30 Les exemples suivants, donnés à titre non limitatif, illustrent le procédé de l'invention :

EXEMPLE 1

20 g de pâte écrue issue d'une cuisson Kraft de résineux et ayant un indice kappa égal à 30 sont traités par percolation, à 90°C, durant 8 heures, à l'aide de 500 g de solution de blanchiment de pH
 5 maintenu constant à une valeur comprise entre 11 et 11,5 par adjonction d'hydroxyde de sodium, circulant en boucle fermée à raison de 300 ml/h, de teneur en peroxyde d'hydrogène maintenue constante par adjonction de ce réactif, et contenant, en poids :

	silicate de sodium (exprimée en $\text{Na}_2\text{O}, 3,36 \text{ SiO}_2$) :	1,7 %
10	calcium (sous forme de CaCl_2) :	0,3 %
	magnésium (sous forme de MgCl_2):	0,15 %
	tripolyphosphate de sodium :	0,6 %
	hydroxyde de sodium :	0,4 %
15	peroxyde d'hydrogène 100 % :	0,34 %

La pâte après traitement a un indice kappa qui n'est plus que de 8, la quantité de peroxyde d'hydrogène consommée pour atteindre ce résultat ne représentant que 4 % en poids de la pâte engagée.

EXEMPLE 2

20 En opérant comme dans l'exemple 1 et en conservant comme solution de blanchiment la solution ayant servi à traiter la charge de pâte écrue de l'exemple 1, on traite une deuxième charge de pâte écrue puis une troisième. A l'issue de cette troisième opération il est
 25 constaté que le bain de blanchiment a conservé toute son efficacité puisque la pâte traitée a un indice kappa de 8 tandis que la consommation de peroxyde d'hydrogène est de 4,1 % en poids par rapport au poids de pâte engagée.

EXEMPLE 3

30 10 g de pâte écrue de même origine et de même indice kappa que dans l'exemple 1 sont mélangés à 100 g de solution de même composition pondérale que dans l'exemple 1. Le mélange est maintenu à 90°C pendant 10 heures avec introduction, après 5 heures, de 0,34 g de peroxyde d'hydrogène.

La pâte, après traitement, a un indice kappa égal à 8, la consommation de peroxyde d'hydrogène pour atteindre ce résultat n'étant que de 4,3 % en poids par rapport à la pâte engagée.

- Un résultat analogue est obtenu lorsque l'on opère à la même température que ci-dessus mais en continu avec introduction de pâte à blanchir et sortie équivalente de pâte blanchie en recyclant la solution de blanchiment, séparée de la pâte extraite et remise au titre en peroxyde d'hydrogène et autres ingrédients constitutifs du bain de blanchiment tel que défini pour le procédé selon l'invention, de telle façon que dans la zone de traitement s'établisse un régime stationnaire et que le contact soit assuré durant une période de 8 heures entre la pâte et la solution de blanchiment.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de blanchiment de pâtes papetières chimiques par le peroxyde d'hydrogène caractérisé en ce que l'opération est réalisée en une seule étape, à un pH de 11 à 11,5, à une température de 70°C à 100°C, à l'aide d'une solution comprenant, en plus
5 du peroxyde d'hydrogène, au moins un agent alcalin choisi parmi l'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium, au moins un silicate de métal alcalin à une concentration exprimée en SiO_2 au moins égale à 0,3 % en poids, au moins un sel de magnésium et au moins un sel de calcium en quantité telle que la concentration en
10 poids de chacun des éléments alcalino-terreux soit comprise entre 0,05 % et 1 % et maintenus à l'état dissous à l'aide d'au moins un agent complexant des ions alcalino-terreux en quantité telle que la concentration globale en complexant soit au plus égale à 10 % en poids.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le silicate de métal alcalin est le silicate de sodium.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que les anions des sels de magnésium et de calcium sont inertes par rapport au peroxyde d'hydrogène.
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le sel de magnésium est le chlorure de magnésium.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le sel de calcium est le chlorure de calcium.



Office européen
des brevets

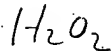
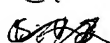
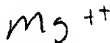
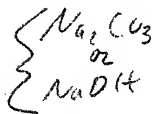
RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0148712

Numéro de la demande

EP 84 42 0215

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
X	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, vol. 48, no. 7, janvier 1978, page 785, résumé 7253, Appleton, Wisc., US; B. LIPIC: "Influence of alkaline earth chlorides on groundwood bleaching", & ZELLSTOFF PAPIER 26, no. 7: 203-206, juillet 1977. * En entier *	1-5	D 21 C 9/16
X	--- US-A-3 003 910 (K. DITHMAR) * Revendications 1,4-8; colonne 1, lignes 22-44; colonne 2, lignes 18-31 *	1-3	
A	--- FR-A-2 038 056 (L'AIR LIQUIDE)		
A	--- EP-A-0 034 856 (INTEROX)		
A	--- ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, vol. 51, no. 11, mai 1981, page 1240, résumé 11637, Appleton, Wisc., US; & JP - A - 80 158 394 (M. IWASAKI et al.) 09-12-1980		
A	--- FR-A-2 323 807 (SCA DEVELOPMENT) -----		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 12-03-1985	Examineur NESTBY K.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EP 0148712
JUL 1985pH 11-11.5
70-100°C

85-173079/29 ATO CHIMIE 29.12.83-FR-020990 (17.07.85) D21c-09/16 Bleaching chemical paper pulp - using hydrogen peroxide soln in presence of alkali silicate, alkaline earth salt, and complexing agent	F09	AQOR 29.12.83 *EP -148-712-A	F(5-A2B)	070
C85-075502	D/S:- AT BE DE FR IT SE		SPECIFICALLY The alkali metal silicate is Na_2SiO_3 . The anions of the Mg and Ca salts are inert w.r.t. H_2O_2 ; both salts are pref. chlorides.	
Process for bleaching chemical paper pulps with H_2O_2 utilises a single step at pH 11-11.5 and 70-100°C with a soln. contg. in addition to the H_2O_2 , (a) at least one of NaOH and Na_2CO_3 ; (b) at least one alkali silicate at a SiO_2 concn. of at least 0.3 wt.%; (c) at least one salt of Mg; and (d) at least one salt of Ca in an amt. such that the concn. of each alkaline earth metal is 0.05-1%, (maintained in soln. by means of a complexing agent in sufficient amount for the overall concn. of complexing agent is at most 10 wt.%. <u>ADVANTAGE</u> The process ensures prodn. of a pulp with kappa index less than 10 while delivering directly recyclable effluents to the bleaching operation.		EXAMPLE 20 g crude pulp from a Kraft process, having a kappa index of 30, was treated by percolation for 8 hr. at 90°C with 500 g bleaching soln. of pH 11-11.5 maintained by addition of NaOH circulating in a closed loop at 300 ml/h. having its H_2O_2 content kept constant by addition of this reactant. The soln. contained 1.7% Na_2O , 0.3% Ca, 0.15% Mg, both as chlorides, 0.6% Na tripolyphosphate, 0.4% NaOH and 0.34% H_2O_2 . After treatment the kappa index was 8. The quantity of H_2O_2 consumed was only 4% of the wt. of pulp utilised. (8pp 396BLDwgNo6/0). (F) ISR:- US3003910; FR2038056; EP-34856; J55158394; FR2323807. 3.Jnl.Ref.		
		EP-148712-A		

© 1985 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.